

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Tihana Zlosa

**PROIZVODNJA ULJA PODLANKA (*CAMELINA SATIVA L.*) HLADNIM
PREŠANJEM I UTJECAJ MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA I
ANTIOKSIDANASA NA STABILIZACIJU ULJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, studeni 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti

Tema rada je prihvaćena na (1.) redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini (2017./2018.) održanoj (31. listopada 2017).

Mentor: prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*

Pomoć pri izradi: *Daniela Paulik*, tehnički suradnik

Proizvodnja ulja podlanka (*Camelina sativa L.*) hladnim prešanjem i utjecaj mikrovalnog zagrijavanja i antioksidanasa na stabilizaciju ulja

Tihana Zlosa, 397-DI

Sažetak: Cilj ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj promjene parametara prešanja (pužne preše) na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog *Camelina sativa* ulja. Od parametara hladnog prešanja ispitani su: veličina nastavka za izlaz pogače, frekvencija elektromotora i temperatura glave preše. Ispitivanje kvalitete ulja je provedeno standardnim metodama za određivanje parametara kvalitete ulja (Pbr, SMK, udio vlage i netopljive nečistoće). Također, ispitan je utjecaj sintetskih i prirodnih antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja od kojih su prirodni: α -tokoferol, mix tokoferola, ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina i eterično ulje primorskog vriska, te sintetski antioksidans propil galat. Ubrzana oksidacija ulja *Camelina sativa L.* provedena je mikrovalnim zagrijavanjem kod različitih snaga i vremena zagrijavanja. Učinkovitost djelovanja antioksidanasa izražena je peroksidnim brojem. Rezultati istraživanja ukazali su da ulje s dodanim eteričnim uljem rtanjskog čaja (0,2%) ima najveću zaštitu od oksidacijskog kvarenja, dok je manju zaštitu pokazao ekstrakt ružmarina (0,2%).

Ključne riječi: *Camelina sativa* ulje, mikrovalovi, oksidacijska stabilnost, antioksidansi

Rad sadrži: 56 stranica
26 slika
12 tablica
40 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|--|---------------|
| 1. prof. dr. sc. <i>Vedran Slačanac</i> | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i> | član-mentor |
| 3. prof. dr. sc. <i>Stela Jokić</i> | član |
| 4. prof. dr. sc. <i>Jurislav Babić</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 17. studeni 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technology
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. 1 held on (31. October, 2017).

Mentor: *Tihomir Moslavac*, PhD, full prof.

Technical assistance: *Daniela Paulik*, technical associate

Production of *Camelina sativa* L. oil by cold pressing and the influence of microwave heating and antioxidants on oil stabilization

Tihana Zlosa, 397-DI

Summary: The main purpose of this study was to examine the influence of the screw pressing parameters on yield and quality of *Camelina sativa* oil. Parameters of cold pressing, threda size, frequency and press temperature were tested. Standard methods were used for examination of processing parameters (peroxide value, free fatty acids, humidity and insoluble impurities). Moreover, the influence of synthetic and natural antioxidants was studied, including α -tocopherol, tocopherol mix, green tea extract, rosemary extract, savory tea essential oil and propyl galate. Oxidation of *Camelina sativa* oil was accelerated by various microwave strength. Oil stability was expressed as peroxide value. Savory tea essential oil (0,2%) had the best antioxidant activity as opposed to rosemary extract (0,2%).

Key words: *Camelina sativa* oil, microwaves, oxidation stability, antioxidants

Thesis contains: 56 pages
26 figures
12 tables
40 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Vedran Slačanac</i> , PhD, prof. | chair person |
| 2. <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, prof. | supervisor |
| 3. <i>Stela Jokić</i> , PhD, associate prof. | member |
| 4. <i>Jurislav Babić</i> PhD, prof. | stand-in |

Defense date: November 17, 2017

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology
Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Želim se zahvaliti mentoru izv. prof. dr. sc. Tihomiru Moslavcu koji mi je velikodušno prenio svoje stručno i životno znanje ne samo tijekom izrade ovog diplomskog rada nego i tijekom predavanja koja će mi studiranje ostaviti u lijepom sjećanju. Također, želim se zahvaliti tehničarki Danieli Paulik na organizaciji i pomoći pri izvedbi diplomskog rada.

Nadalje, neopisivu zahvalnost za sve u životu želim izraziti svojoj obitelji, naročito roditeljima, koji su zaslužni za moj ostvareni uspjeh u školovanju i životu. Hvala Vam što ste mi omogućili studiranje, na riječima podrške i ohrabrenja te na povjerenju kada sama nisam vjerovala u sebe.

Kako bih moja majka rekla CITIRAM: „Vjeruj u se i u svoje kljuse!“

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	5
2.1. JESTIVA BILJNA ULJA I MASTI.....	6
<i>Camelina Sativa</i> ulje	11
2.2. HLADNO PREŠANA ULJA	12
2.3. SVOJSTVA ULJA	14
Kemijske karakteristike.....	14
Fizikalne karakteristike	15
2.4. ODREĐIVANJE SASTAVA ULJA I MASTI	16
2.5. KVARENJE ULJA I MASTI.....	17
Enzimski i mikrobiološki procesi	17
Kemijski procesi	18
2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	21
Antioksidansi	21
Sinergisti	23
Prooksidansi	24
2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. ZADATAK.....	28
3.2. MATERIJALI I METODE	28
Materijali	28
Metode	33
3.2.2.1. Određivanje udjela ulja i vode u sjemenkama i pogači <i>Cameline sativa</i> L.....	33
3.2.2.2. Određivanje vlage u ulju.....	35
3.2.2.3. Određivanje netopljivih nečistoća u ulju	35
3.2.2.4. Određivanje SMK u ulju	36
3.2.2.5. Određivanje peroksidnog broja.....	37
3.2.2.6. Određivanje utjecaja parametara mikrovalnog zagrijavanja na stabilnost ulja	37
3.2.2.7. Određivanje utjecaja antioksidanasa na stabilizaciju ulja	38
4. REZULTATI.....	39
4.1. REZULTATI ISPITIVANJA UTJECAJA PARAMETARA HLADNOG PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA <i>CAMELINA SATIVA</i>	40
4.2. REZULTATI ISPITIVANJA UTJECAJA DODATKA ANTIOKSIDANASA I MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA NA STABILIZACIJU ULJA	44
5. RASPRAVA.....	47
6. ZAKLJUČCI	51

7. LITERATURA	53
---------------------	----

Popis oznaka, kratica i simbola

AOM- metoda aktivnog kisika

a_w - aktivitet vode

BHA- butil hidroksianisol

BHT- butil hidroksitoluen

DHA- dokosapentaenska kiselina

EPA- eikosapentaenska kiselina

IP- induksijski period

IV- jodni broj

ISO- međunarodna organizacija za normizaciju

NMK- nezasićene masne kiseline

OPG- obiteljsko privredno gospodarstvo

PG- propil galat

Pbr- peroksidni broj

SMK- slobodne masne kiseline

SV- saponifikacijski broj

R'- slobodni radikal masne kiseline

RDA- preporučeni dnevni unos

ROO'- slobodni radikal peroksida

TBHQ- tercijarni butilhidrokinon

ZMK- zasićene masne kiseline

WHO- svjetska zdravstvena organizacija

1. UVOD

Zbog sve izraženijih klimatskih promjena i porasta trenda globalnog zatopljenja sigurnost i podrijetlo hrane i način proizvodnje postaju upitni (Leducq i sur., 2014). S obzirom na suvremen način života koji nosi puno obaveza poslovnih i/ili privatnih sve je manje vremena za kvalitetnu pripremu i obradu namirnica. Iz tih razloga vrlo je bitno proizvesti visokokvalitetnu i ispravnu hranu koja će zadovoljiti svim zahtjevima potrošača. S obzirom da se na tržištu može naći širok asortiman istog proizvoda, razvojem analitičkih metoda omogućeno je saznanje hranjive vrijednosti proizvoda i utjecaj pojedinih štetnih sastojaka na ljudsko zdravlje. Osim toga udio pojedinih sastojaka u sirovini određuje tržišnu cijenu sirovine i proizvoda (Trajković i sur., 1983).

U ovom radu ispitan je utjecaj parametara prešanja i dodatak antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja na uljarici *Camelina sativa*. *Camelina Sativa* (L.) je visokokvalitetna uljarica poznata pod nazivom podlanak, divlji lan ili sibirski lan. Neki ju još nazivaju i „zlatna kap“ zbog visokokvalitetnog ulja bogatog omega-3 i omega-6 masnim kiselinama i visokog udjela prirodnih antioksidanasa poput tokoferola (Zubr, 1997; Abramović i Abram; 2005). Osim što se koristi u ljudskoj prehrani svoju primjenu pronašla je u proizvodnji bio-goriva (Kagale i suradnici, 2014), biomaziva i ishrane riba.

Hladno prešanje sjemenke *Camelina Sativa* L. provedeno je pužnom prešom uz kontrolu parametara, bez primjene organskih otapala. Prešanjem se iz pripremljenih sirovina izdvaja ulje primjenom visokih tlakova, pri čemu se zadržavaju svi esencijali spojevi poput masnih kiselina, flavonoida, fenolnih spojeva i tokoferola (Teh i Birch, 2013) koji utječu na pravilno funkcioniranje organizma. Tijekom procesa proizvodnje i skladištenja ulja proizvod je potrebno zaštititi od utjecaja kisika koji uzrokuje oksidacijsko kvarenje ulja. Kisik iz zraka nepovoljno utječe na dvostruke veze nezasićenih masnih kiselina pri čemu nastaju oksidacijski produkti poput aldehida, ketona, alkohola, hidroperoksida i peroksida. Nastali spojevi uzrokuju neugodan miris i okus ulja po užeglosti. Kako bih se spriječilo kvarenje ulja i produžilo i/ili definiralo vrijeme trajnosti ulja izuzetno je važno poznavati održivost ulja, odnosno sastav ulja, te prisutnost sastojaka koji usporavaju ili ubrzavaju proces autooksidacije ulja (Martin-Polvillo, 2004). Stoga je u ovom radu ispitana oksidacijska

stabilnosti hladno prešanog ulja *Camelina Sativa* korištenjem prirodnih i sintetskih antioksidanasa.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA I MASTI

Biljna ulja i masti imaju značajne biološke funkcije u organizmu npr. odličan su izvor energije i esencijalnih nutrijenata, utječu na okus hrane i doprinose osjećaju sitosti, a kao makromolekule, lipoproteini, sastavni su dio staničnih membrana. Sva biljna ulja i sve masti nazivamo jednim nazivom lipidi. Stoga možemo reći da su lipidi hidrofobne tvari biljnog ili životinjskog podrijetla čija se molekularna strukturna sastoji od alkohola glicerola i masnih kiselina te u manjoj količini negliceridnih sastojaka. Lipidi se zbog svoje hidrofobne strukture ne otapaju u vodi ali se dobro otapaju u organskim otapalima (dietil eter, heksan, benzin, kloroform, metanol). Takve lipide nazivamo trigliceridi ili triacilgliceroli (Marccone, 2006) spojevi bez boje, okusa i mirisa. Konzistencija ulja i masti ovisi o temperaturi okoline i zasićenosti odnosno nezasićenosti dvostrukih veza. Stoga su ulja sa većim sadržajem nezasićenih masnih kiselina u tekućem agregatnom stanju, suprotno tome masti sa manje nezasićenih masnih kiselina krutog su stanja. Nadalje, ulja se mogu podijeliti prema načinu proizvodnje na:

- rafinirana ulja,
- hladno prešana
- nerafinirana ulja (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 41/12).

Rafinirano ulje dobiva se rafinacijom jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja i ne sadrži više od 0,3 % slobodnih masnih kiselina (SMK) izraženih kao oleinska kiselina. Takvo ulje podvrgnuto je procesima degumiranja, neutralizacije, bijeljenja, vinterizacije, dezodorizacije i bistrenja radi uklanjanja nepoželjnih sastojaka koji umanjuju senzorska svojstva i održivost ulja.

Hladno prešana ulja dobivaju se prešanjem sirovina na temperaturi do 50 °C pri čemu se bistrenje može provesti taloženjem, filtracijom i centrifugiranjem.

Nerafinirana ulja proizvode se mehaničkim postupcima poput prešanja, uz upotrebu topline. Tijekom proizvodnje nerafiniranih ulja također se može provesti postupak bistrenja taloženjem, filtracijom i centrifugiranjem.

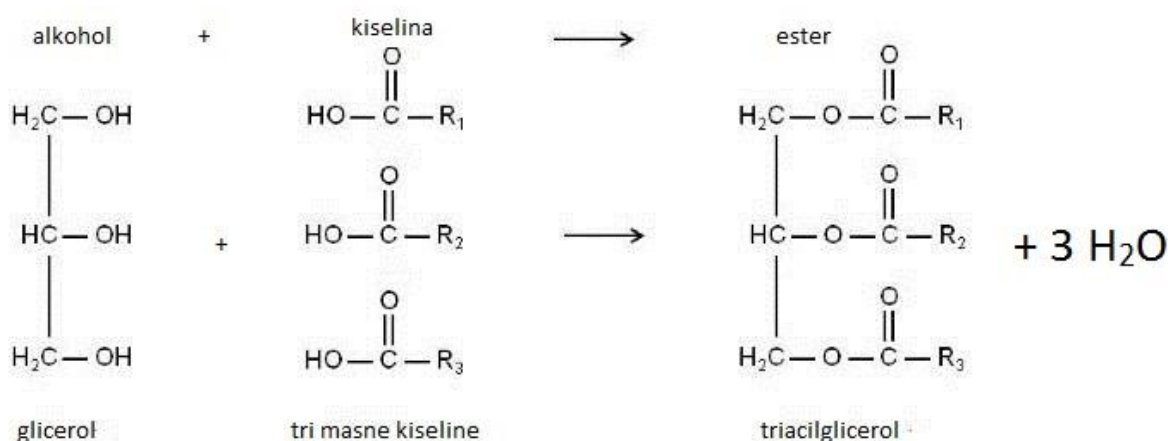
Klasifikacija lipida određuje se prema različitim kriterijima npr. prema porijeklu, ulozi u organizmu, kemijskom sastavu ili nutritivnim svojstvima.

Prema strukturi i sastavu prirodni lipidi dijele se na:

- jednostavne- trigliceridi masnih kiselina i esteri viših alkohola s masnim kiselinama, npr. voskovi, triacilgliceroli (životinjske masti i biljna ulja);
- kompleksne- esteri glicerola (fosfolipide) i esteri sfingozina (sfingolipidi);
- derivate lipida- masne kiseline, steroli, vitamin D, vitamin E itd.

Jednostavni lipidi

Glavni predstavnik jednostavnih lipida koji se najčešće pojavljuju u prirodi su triacilgliceroli esteri trihidroksi alkohola glicerola i masnih kiselina (**Slika 1**). Masne kiseline su ne razgranate dugolančane karboksilne kiseline koje sadrže paran broj ugljikovih atoma najčešće od 12 do 24, no neke biljke i morski organizmi mogu sadržati i masne kiseline s neparnim brojem C atoma.

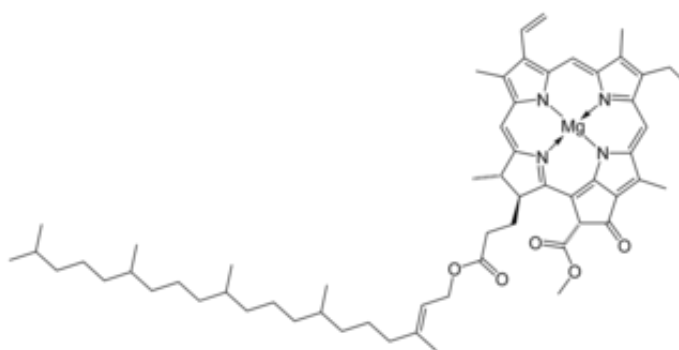


Slika 1 Nastajanje molekule triacilglicerola (<http://pictures.doccheck.com/com/photo/26166-formation-of-a-triacylglycerol>)

Kompleksni lipidi

U kompleksne lipide ubrajaju se fosfolipidi, glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi i negliceridni sastojci prirodnih ulja. Voskovi su ne reaktivni, voštani, hidrofobni spojevi potpuno netopljivi u vodi, a zbog visoke temperature taljenja primjenjuju se kao zaštitna prevlaka. Udio negliceridnih sastojaka u uljima i mastima je najčešće 1-2%, i tu ubrajamo karotenoide, liposolubilne vitamine, tokoferole, sterole, fosfolipide, pigmente, voskove i tragove metala (Mandić, 2007). Navedeni spojevi odgovorni su za boju, miris i okus biljnih ulja i masti.

Sterole najčešće nalazimo u životinjskim mastima u obliku zoosterola (kolesterol) i u biljnim uljima kao fitosteroli (stigmasteroli). Negliceridni sastojci nepovoljno utječu na stabilnost ulja, tj. pretpostavlja se da su oni usko povezani sa specifičnom bojom i mirisom ribljih ulja. Na boju ulja utječu organski pigmenti klorofil (**Slika 2**) i karotenoidi, te produkti razgradnje proteina nastali postupkom oplemenjivanja ulja. Nosioči mirisa i okusa su aldehidi, ketoni, alkoholi, esteri, te slobodne masne kiseline prirodnog porijekla. Liposolubilni vitamini i karotenoidi čine poželjne negliceridne sastojke ulja, osim što imaju veliku biološku vrijednost vitamini imaju i antioksidacijska svojstva. Nepoželjni negliceridni sastojci su voskovi i tragovi metala koji u većoj koncentraciji narušavaju kvalitetu ulja stoga ih je potrebno ukloniti procesom rafinacije.



Slika 2 Molekularna struktura klorofila

Derivati lipida

U derivate lipida ubrajaju se masne kiseline, vitamin D i E, alkoholi (steroli) i ugljikovodici (karoteni). Svojstva masti i ulja određena su vrstom esterski vezanih masnih kiselina.

S obzirom na broj ugljikovih atoma u molekuli masne kiseline dijele se na:

- masne kiseline kratkog lanca (do 8 ugljikovih atoma)
- masne kiseline srednjeg lanca (od 8 do 12 ugljikovih atoma)
- masne kiseline dugog lanca (iznad 12 ugljikovih atoma)

S obzirom na zasićenost dvostrukih veza masne kiseline mogu biti zasićene i nezasićene (Swern, 1972). Nezasićene masne kiseline (NMK) sastavni su dio prirodnih ulja i masti. Prema nezasićenosti dijele se na mononezasićene masne kiseline sa samo jednom

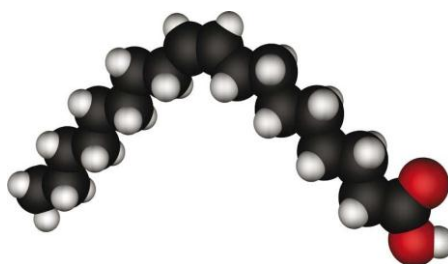
dvostrukom vezom i polinezasićene masne kiseline sa dvije, tri ili više dvostrukih veza. Upravo zbog tih dvostrukih veza nezasićene masne kiseline podliježu utjecaju kisika iz zraka i lako se oksidiraju što ih karakterizira kao vrlo reaktivne molekule.

Nadalje, zasićene masne kiseline (ZMK) sadrže jednostruke veze između atoma ugljika i dobivaju se iz animalnih sirovina. Iznimke tog pravila su kokosovo i palmino ulje koje sadrže velik broj zasićenih veza. Zasićene masne kiseline u ugljikovodičnom lancu mogu sadržavati od 4 do 22 atoma ugljika (**Tablica 1**), rijetke su ZMK sa neparnim brojem ugljikovih atoma ali se mogu naći u tragovima u mliječnoj masti sa 13, 15 i 17 ugljikovih atoma.

Tablica 1 Najvažnije zasićene masne kiseline i njihovi izvori

Nazivi	Broj C atoma	Formula	Nalazište
Maslačna	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Maslac
Kaprnska	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Maslac, mast kokosa i palme
Kaprilna	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Maslac, mast kokosa, palme, sjemenke uljarica
Kaprinska	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Maslac, mast kokosa i kitova
Laurinska	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Mliječna mast
Miristinska	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Neke životinjske i biljne masti
Palmitinska	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Životinjske i biljne masti
Stearinska	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Gdje je prisutna i palmitinska
Arahidonska	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Riblje ulje
Behenska	22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Repičino i gorušičino ulje
Lingocernska	24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Životinjske masti
Cerotinska	26	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	Pčelinji i drugi voskovi

Od nezasićenih masnih kiselina najzastupljenija je oleinska kiselina. Oleinska kiselina sadrži 18 ugljikovih atoma u ugljikovodičnom lancu, a između devetog i desetog ugljikovog atoma nalazi se dvostruka veza (**Slika 3**). Dvostruka veza oleinske kiseline je u *cis* položaju pa kiselina ima oblik prelomljenog štapića.



Slika 3 Molekularni prikaz oleinske kiseline

Masne kiseline mogu biti u *cis* i *trans* položaju. One koje su u *trans* položaju imaju veću termodinamičku stabilnost od *cis* masnih kiselina. Većina NMK prirodno se nalaze u *cis* položaj, dok *trans* položaj nastaje zagrijavanjem, procesiranjem i hidrogenizacijom biljnih ulja (O'Brien, 2004). Oba oblika imaju važnu ulogu u biološkoj izgradnji staničnih membrana, iako je dokazano da su *trans* masne kiseline potencijali uzročnici srčanih bolesti, arterioskleroze i bolesti srčanog mišića. Prisutnost *trans* masnih kiselina određuje se radi utvrđivanja kvalitete masti i kontrole procesa hidrogenacije. Neke od značajnijih nezasićenih masnih kiselina prikazane su u **Tablici 2**.

Tablica 2. Najvažnije nezasićene masne kiseline i njihovi izvori

Nazivi	Broj C atoma	Formula	Nalazište	Broj dvostrukih veza
Oleinska	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Biljna ulja	1
Linolna	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Biljna ulja i životinjske masti	2
Linolenska	18	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ulje lana i konoplje	3
Arahidonska	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\cdot\text{COOH}$	Masti organa	4
Eruka kiselina	22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	Sjemenke uljane repice	1

Esencijalne masne kiseline su kiseline koje organizam ne može sintetizirati stoga se u organizam mora unijeti hranom. Skupini esencijalni masnih kiselina (EMK) pripadaju linolna i α -linolenska kiselina koje pozitivno utječu na pravilan rad srca i organa. EMK pripadaju polinezasićenim masnim kiselinama i dijele se na omega-3 masne kiseline (DHA) i omega-6 masne kiseline (EPA). EMK se u organizam unose konzumacijom ribljeg ulja, lanenog ulja i ulja Cameline Sative (Volmut, 2010). Stoga Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) preporučuje dnevnu količinu (RDA) esencijalnih masnih kiselina na 2 do 3 g koje bi se trebale unijeti hranom u organizam (Amić, 2008).

***Camelina Sativa* ulje**

Camelina sativa L. je jednogodišnja ili dvogodišnja uljarica koja je u narodu još poznata kao divlji lan ili podlanak i pripada porodici krstašica (*Brassicaceae*). Stabljika je visoka 80 cm na kojoj su naizmjenično smješteni listovi, dok se na gornjem dijelu biljke nalaze cvjetovi žute boje skupljeni u cvat. Plod ove biljke su mahune sa po desetak sjemenki dugih oko 1 mm (Slika 4). Sjemenke *Cameline sative* daju ulje visoke kvalitete koje sadrži polinezasićene masne kiseline od kojih je omega-3 masnih kiselina 35-40%, a omega-6 masnih kiselina 15-20% (Tablica 3).



Slika 4 *Camelina sativa* L. (Masclef, 1891)

U novije vrijeme sve je veći interes za upotrebom *Cameline sative* u prehrambenim i neprehrambenim svrhama, štoviše kvalitetan prinos ulja i otpornost sjemeni na vanjske uvjete, neobičan okus, miris i boja te dug period trajnosti povećalo je zanimanje za uzgoj ove uljarice kod većine uzgajivača i prerađivača (Vollmann i sur., 2007). Duga trajnost ulja *Cameline sative* pripisuje se prirodno prisutnim tokoferolima, sterolima i polifenolima koji povećavaju oksidacijsku stabilnost ulja čime sprječavaju oksidaciju NMK (Prce, 2014). Nadalje, istraživanja su dokazala pozitivno djelovanje proizvoda *Cameline sative* koji sadrže omega-3 masne kiseline i prehrambena vlakana na smanjenje srčanih bolesti, dijabetesa i ostalih kardiovaskularnih bolesti (Simopoulos, 2008; Peiretti i Meineri, 2007).

Tablica 3. Sadržaj masnih kiselina u ulju *Camelina sativa* prema različitim istraživačima (Abramović i Abram, 2005)

Masne kiseline	Sadržaj masnih kiselina (%)			
	Budin i sur. (1995)	Zubr i sur. (2002)	Eidhin i sur. (2003)	Abramović i Abram (2005)
Palmitinska	5,7-8,4	5,3-5,6	5,5	6,43±0,01
Stearinska	1,4-3,5	2,3-2,7	2,3	2,57±0,01
Oleinska	14,2-3,5	14-16,9	14,9	17,40±0,30
Linolna (ω -6)	19,0-24,0	13,5-16,5	15,8	16,90±0,10
Linoleinska (ω -3)	27,1-34,7	34,9-97,7	38,9	35,20±0,40
Arahidonska	1,1	1,2-1,5	0,4	1,24±0,05
Eikosadienska	2	1,7-2,0	2,1	2,12±0,02
Eikosatrienska	1,5	1,3-1,7	1,3	1,91±0,03
Eruka	0,0-4,0	2,6-3,0	2,4	1,62±0,03

Budući da se preradom sjemenke *Camelina sativa* kao primarni produkt dobiva ulje a kao sekundarni produkt pogača u kojoj zaostaje oko 10% ulja njezina primjena se proširila u ishrani goveda, riba, peradi i stoke čiji produkti sadrže veći udio omega-3 masnih kiselina.

2.2. HLADNO PREŠANA ULJA

Proizvodnja sirovog ulja iz uljarica može se provesti na dva načina:

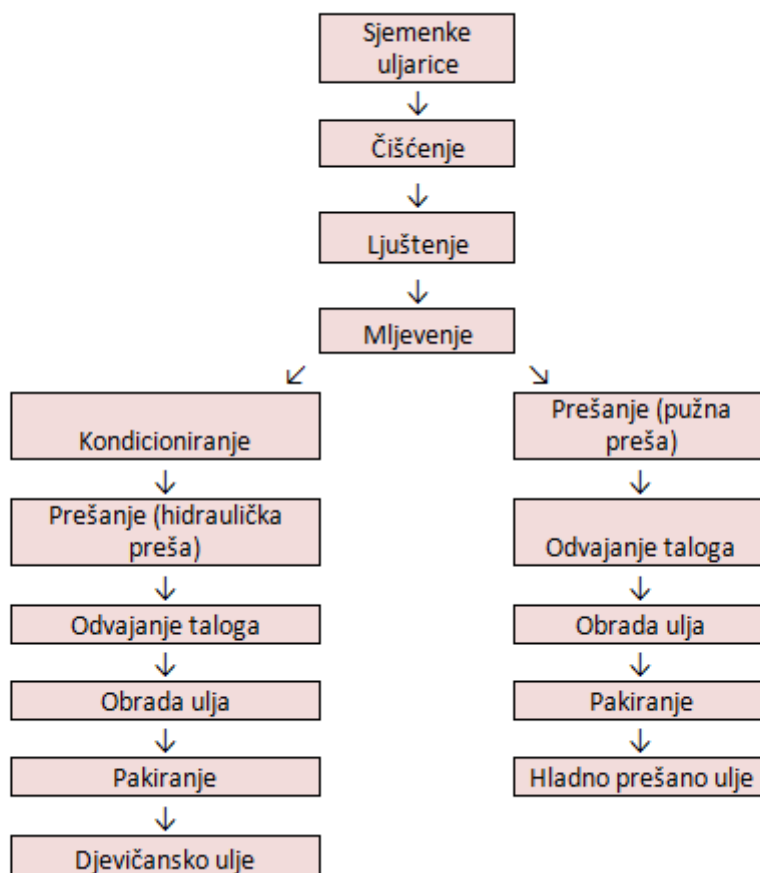
- metodom ekstrakcije- izdvajanje ulja pomoću organskih otapala
- metodom prešanja- izdvajanje ulja pomoću visokih tlakova

Prešanje je tehnološki postupak kojim se ih prethodno očišćene, oljuštene i samljevene sirovine primjenom visokog tlaka izdvaja ulje (**Slika 5**). Sam postupak prešanja sastoji se od dvije faze:

- pripreme sirovine za prešanje
- izdvajanje ulja prešanjem

Tijekom prešanja uljarica potrebno je prilagoditi parametre prešanja kako bi ulje nakon prešanja zadržalo svoja prirodna svojstva, karakterističan miris i okus. Nakon prešanja sirovo ulje sadrži određene nepoželjne sastojke koje je potrebno ukloniti procesom rafinacije. Ljuštenje i mljevenje se provodi ovisno o vrsti sirovine, iako na prešanje može ići sirovina bez

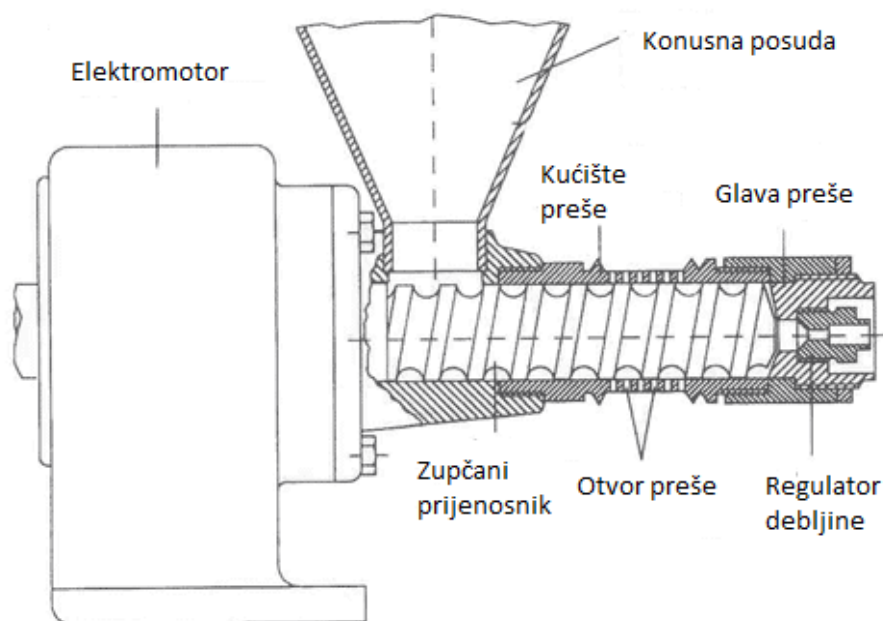
prethodnog ljuštenja i mljevenja (Dimić, 2005). Međutim, ljuske velike tvrdoće mogu oštetiti prešu, ali i smanjiti kvalitetu ulja, iskorištenje sirovine tijekom prešanja i smanjiti kvalitetu pogače.



Slika 5 Shematski prikaz tehnološke proizvodnje hladno prešanog i djevičanskog ulja (Prce, 2014)

Nadalje, s obzirom na vrstu sirovine prešanje se može provesti na pužnim ili hidrauličnim prešama. Hidraulične preše primjenom malih sila postižu velike tlakove, dok se princip rada pužnih preša temelji na kombinaciji zagrijavanja, vlaženja, sušenja i transporta sjemenki iz većeg pužnog prostora u manji uslijed čega dolazi do povećanja tlaka i cijeđenja ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

Konstrukcija pužne preše sastoji se od vodoravnog puža na glavnoj osovini, koša koji se nalazi oko puža, konusne posude za punjenje i doziranje sirovine, regulatora debljine pogače, zupčanog prijenosnika i kućišta preše (Slika 6). Promjer izlaznog konusa regulira tlak u preši i debljinu pogače. Iz toga proizlazi da je tlak u preši manji ukoliko je otvor preše veći (Rac, 1964).



Slika 6 Kontinuirana pužna preša (<https://attra.ncat.org/attra-pub/viewhtml.php?id=102>)

Nakon provedenog prvog prešanja ostatak ulja u pogači iznosi oko 20% stoga se ponekad provodi i drugo prešanje pogače radi boljeg iskorištenja. Tako dobiveno sirovo ulje podvrgava se procesima taloženja, filtracije ili centrifugiranja kako bi se uklonile zaostale netopljive nečistoće (Čorbo, 2008).

2.3. SVOJSTVA ULJA

Sve vrste biljnih ulja i masti imaju određena fizikalna i kemijska svojstva. Određivanjem fizikalnih i kemijskih karakteristika biljnih ulja utvrđuje se broj kemijskih reakcija između lipida i drugih sastojaka hrane koji tijekom procesiranja, skladištenja i rukovanja hranom stvaraju poželjne i nepoželjne produkte za kvalitetu hrane. Nadalje, dobivene karakteristike ulja određuju postupke za daljnju proizvodnju i upotrebu ulja (Prce, 2014).

Kemijske karakteristike

Među brojnim faktorima koji se koriste za identifikaciju masti i ulja najvažnije je odrediti jodni broj, saponifikacijski broj, peroksidni broj, kiselinski broj te neosapunjive tvari.

Jodni broj (IV) predstavlja količinu joda izraženog u gramima koji reagira sa 100 grama masti ili ulja. Jodni broj izražava stupanj nezasićenosti masti i ulja, odnosno predstavlja utrošak

joda adiranog na dvostruke veze masnih kiselina. Iz toga proizlazi da se povećanjem jodnog broja povećava stupanj nezasićenosti. Kako je ranije spomenuto nezasićene masne kiseline sadržavaju dvostruke veze stoga je logično da će imati veći jodni broj nego animalne masti (Amić, 2008). U **Tablici 4.** Prikazani su jodni brojevi biljnih ulja i masti.

Tablica 4. Jodni broj nekih masti i ulja (Amić, 2008)

Biljno ulje ili mast	Jodni broj
Kokosovo ulje	8-10
Maslac	25-40
Svinjska mast	45-70
Maslinovo ulje	75-95
Riblja ulja	120-180
Suncokretovo ulje	130-145

Saponifikacijski broj (SV) predstavlja broj mg kalijevog hidroksida (KOH) potrebnog za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1 g masti (Trajković i sur., 1983). Vrijednost saponifikacijskog broja je manja ukoliko je molekulska masa veća. Međutim ta se vrijednost mijenja sa prisutnošću neosapunjivih tvari, tj. stranih primjesa.

Neosapunjene tvari predstavljaju prirodne sastojke koje se ne saponificiraju alkalnim hidroksidima (npr. ugljikovodici) i sastojke koji na temperaturama od 100°C ne isparavaju (npr. mineralna ulja). U većini prirodnih masti udio neosapunjivih tvari je mali (0,2-2%), kod animalnih masti neosapunjive tvari sastoje se uglavnom od kolesterola, a u biljnim uljima od fitosterola, ugljikovodika, boja i smola (Trajković i sur., 1983).

Kiselinski broj predstavlja broj mg KOH potrebnih za neutralizaciju SMK u 1 g masti ili za neutralizaciju 1 g masnih kiselina. Što je veći udio SMK veći je stupanj hidrolize koju karakterizira pojava neugodnog mirisa i okusa ulja i masti, dakle veća je kiselost ulja.

Peroxidni broj (Pbr) predstavlja jedan od načina određivanja stupnja oksidacije masti, a može se izraziti kao broj mmol O₂ izražen na 1 kg masti ili broj mmol O₂/kg masti.

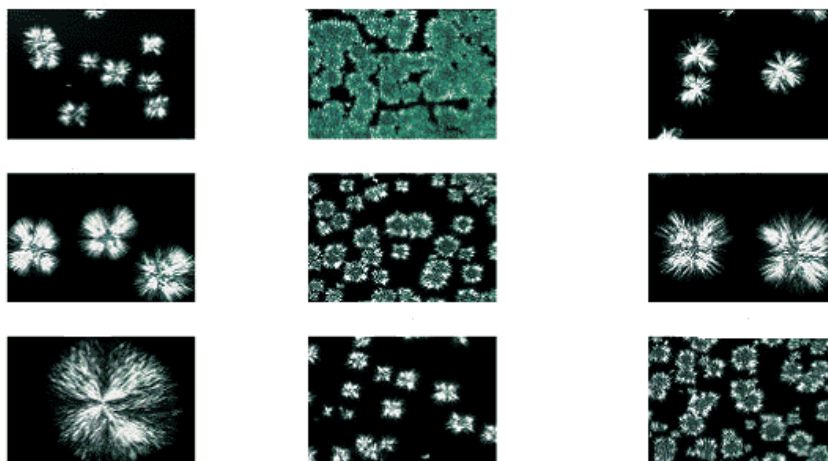
Fizikalne karakteristike

Fizikalna svojstva ulja i masti određuju se radi praćenja tehnoloških procesa tijekom proizvodnje od kojih je najbitnije spomenuti indeks refrakcije, temperaturu taljenja i smrzavanja, konzistenciju masti i bistroću (Trajković i sur., 1983).

Indeksom refrakcije se identificiraju pojedine masti i sva ulja. Indeks refrakcije je u obrnuto proporcionalnom odnosu sa temperaturom, odnosno porastom temperature smanjuje se indeks refrakcije i obrnuto.

Temperatura taljenja je temperatura kod koje masna kiselina ili mast prelazi iz krutog agregatnog stanja u tekuće. Talište ZMK i NMK raste s porastom broja ugljikovih atoma u molekuli masne kiseline. Stoga ZMK imaju više talište od NMK s istim brojem C atoma i savršeno pristaju jedna pored druge u kristalnoj rešetci što za rezultat daje visoku temperaturu taljenja (Amić, 2008). Suprotno temperaturi taljenja je temperatura skrućivanja kod koje mast iz tekućeg agregatnog stanja prelazi u kruto stanje.

Nadalje, udio krutina u biljnim uljima i mastima određuje konzistenciju koja ovisi o broju, veličini i tipu kristala masti. Koja će veličina kristala nastati ovisi o temperaturi (**Slika 7**), viskoznosti i mehaničkom radu. Za čvršću konzistenciju masti poželjniji je veći broj manjih kristala koji nastaju brzim hlađenjem nego manji broj većih kristala.



Slika 7 Kristali masti (Meara, 1980)

2.4. ODREĐIVANJE SASTAVA ULJA I MASTI

Određivanje sastava biljnih ulja i masti provodi se radi identifikacije pojedinih vrsta ulja na temelju određivanja sterola i drugih negliceridnih sastojaka, ali i za dokazivanje mješavina ulja i masti.

Postupak plinske kromatografije (GC) najčešće se koristi za praćenje sastava masnih kiselina i oksidacijskih promjena NMK. Ova metoda obuhvaća dvije faze:

- Pripremu metilestera masnih kiselina i

- Kromatografiranje metilestera masnih kiselina.

Plinskom kromatografijom određuju se hlapljive komponente ulja, najčešće aldehidi koji nastaju kao produkti oksidacijskih reakcija (Rade i sur., 2001).

Osim plinske kromatografije potrebno je odrediti udio negliceridnih sastojaka i udio vode, pepela i nemasnih sastojaka. Prema zakonskim propisima udio vode određen je za biljna ulja i masti. Ulja i masti mogu sadržavati male količine pepela koji se uglavnom sastoji od aluminija, cinka, bakra i mangana. Nadalje, udio i sastav nečistoća u ulju ovisi o korištenom otapalu (eter ili petroleter) koji otapaju različite sastojke.

2.5. KVARENJE ULJA I MASTI

Lipidi koje konzumiramo u obliku ulja ili masti osim funkcionalne uloge u organizmu imaju i važnu ulogu u proizvodnji, očuvanju teksture i trajnosti pekarskih i drugih proizvoda. S obzirom da se u uljima i mastima otapaju mnogi spojevi pa tako i oni koji su odgovorni za okus i aromu izrazito je važno spriječiti sve procese koji mogu dovesti do organoleptičkih i prehrambenih promjena, te smanjenja nutritivne vrijednosti proizvoda (gubitak vitamina, provitamina, EMK). Sve te procese kvarenja ulja i masti svrstavamo u dvije kategorije; oni nastali mikrobnim i enzimskim procesima te oni koji su uzrokovani kemijskim reakcijama (Čorbo, 2008).

Enzimski i mikrobiološki procesi

Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja ulja i masti uzrokovani su djelovanjem enzima lipaza ili mikroorganizama u odgovarajućim uvjetima (aktivitet vode (a_w), temperatura i pH vrijednost) uzrokujući hidrolitičku razgradnju i β -ketooksidaciju (Rade i sur., 2001).

Hidrolitička razgradnja

Hidrolitička razgradnja ili lipoliza ulja odvija se uz djelovanje enzima, topline i vlage. Rezultat hidrolize esterskih veza masnih kiselina i alkohola glicerola u molekuli triglicerida je oslobađanje masnih kiselina pri čemu nastaju slobodne masne kiseline. Nastale SMK nisu štetne za ljudsko zdravlje, štoviše aroma nekih sireva dobivena je namjernom lipolizom, dok se neke vrste mliječnih i pekarskih proizvoda dobivaju kontroliranom i selektivnom lipolizom. Međutim, veće koncentracije SMK tijekom industrijske proizvodnje ulja mogu uzrokovati

koroziju metalnih strojeva i smanjiti oksidacijsku stabilnost ulja (Lelas, 2008). Sjemenke nekih uljarica tijekom vlažnih razdoblja mogu podlijeći hidrolizi prije žetve, te sadržavati veći udio slobodnih masnih kiselina. Stoga je bitno provesti žetvu tijekom suhih razdoblja i sirovinu skladištiti pri niskoj vlažnosti uz odstranjen veći dio primjesa (Jukić, 2017). Inaktivacija enzima provodi se pri temperaturama višim od 80°C i nižim od -20°C čime se zaustavlja proces hidrolize ulja (Rade i sur., 2001). Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12) udio SMK u jestivim rafiniranim uljima ne smije biti veći od 0,3%, u hladnim prešanim i nerafiniranim uljima veći od 2%, izraženih kao oleinska kiselina.

β-ketooksidacija

Metabolički proces u kojem se zasićene masne kiseline srednjeg ili kraćeg lanca razgrađuju do primarnih produkata Acetil-CoA te sekundarnih produkata (metil ketona) naziva se β-ketooksidacija. Taj proces oksidacije uvjetovan je s plijesni *Penicillium* i *Aspergillus* te bakterijama roda *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*. Tijekom procesa β-oksidacije mogu nastati spojevi koji mogu promijeniti miris i okus ulja i masti, te pigmenti koji uzrokuju obojenje masti i promjenu boje ulja. Nadalje, poznato je da se β-oksidacijom oslobađa velika količina vode koja nadoknađuje vodu izgubljenu disanjem ili znojenjem. Najbolji primjer tome su pustinjačke životinje deve koje razgradnjom masti iz grba dobivaju vodu u vrućem i suhom okolišu.

Kemijski procesi

Lipidi kao jedni od nestabilnijih komponenti hrane zbog svojih nezasićenih veza vrlo su podložni oksidacijskim procesima koji uzrokuju kvarenje biljnih ulja i masti (Frankel, 1998). Hoće li doći do kvarenja ovisi o nizu čimbenika koji utječu na reakciju. Neki od njih su sastav masnih kiselina, broj i pozicija dvostrukih veza, temperatura, prisutnost kisika i svjetlosti, sadržaj i aktivitet vode, fizikalno stanje, orijentacija molekula, stanje emulzije itd. (Kopjar, 2017).

Najčešći kemijski procesi kvarenja biljnih ulja su autoooksidacija, termooksidacija i reverzija.

Autoooksidacija

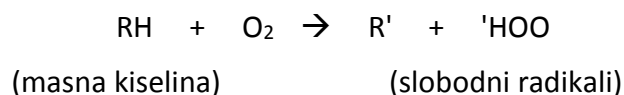
Primarni supstrat za reakciju autoooksidacije su nezasićene masne kiseline koja se odvija na dvostrukim vezama NMK djelovanjem kisika iz zraka. Međutim, reakcija autoooksidacije nije

nužno pokrenuta kisikom, na nju utječu i drugi čimbenici (prooksidansi) poput visoke temperature, prisutnost iona metala (Cu, Mn, Ni), SMK, mikroorganizama i svjetlosti. Reakcija autooksidacije rezultira nastankom nepoželjnih aroma i slobodnih radikala. Mehanizam reakcije odvija se u tri faze:

- inicijacija;
- propagacija;
- terminacija.

a) Inicijacija

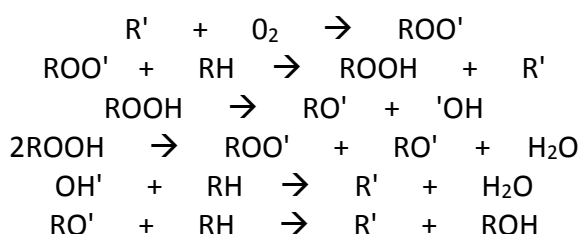
Inicijacija predstavlja početak procesa autooksidacije pri čemu nastaju radikali lipida iz NMK pri izravnom djelovanju kisika iz zraka na masnu kiselinu:



U početku reakcije oksidacijom lipida nastaju slobodni radikali koji dalje kataliziraju ovaj proces ali u malim količinama, stoga je ova faza autooksidacije usporena.

b) Propagacija

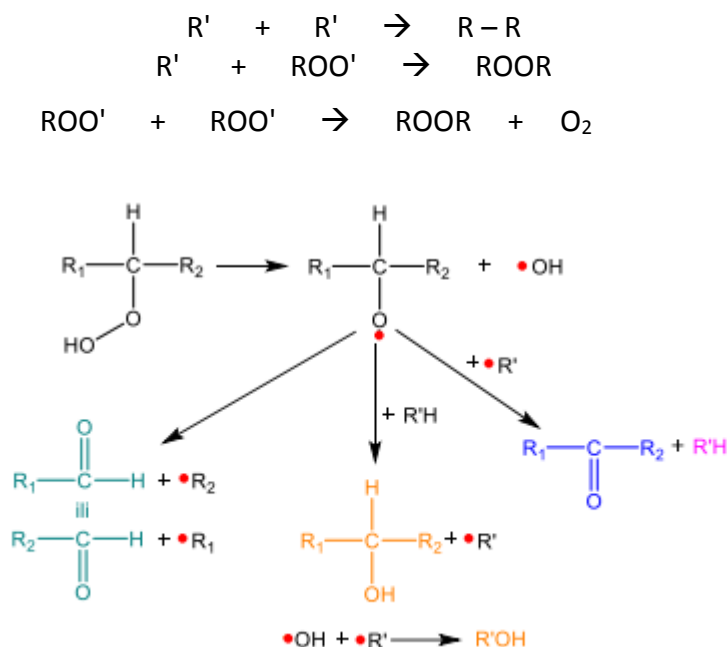
U daljnjem tijeku reakcije nastali slobodni radikali lipida reagiraju s kisikom iz zraka i tvore peroksi-radikale (ROO') koji oduzimaju vodikov atom drugoj molekuli masnih kiselina te nastaju novi radikali masnih kiselina (R') i hidroperoksidi (ROOH). Budući da su novonastali radikali izuzetno nestabilni i brzo reagiraju oni omogućuju da cijeli proces oksidacije postane autokataliziran.



Tijekom procesa propagacije nastaju sekundarni produkti poput pentana, heksanala, 2-heptanala koji su odgovorni za nastanak užeglog okusa i mirisa ulja i masti (Min i Smouse, 1985).

c) Terminacija

Završna faza autooksidacije karakterizirana je međusobnim reakcijama slobodnih radikala stvarajući produkte koji nemaju svojstvo radikala (npr. polimeri, alkoholi, aldehidi, ketoni, ugljikovodici) čime se završava proces terminacije (**Slika 8**).



Slika 8 Razgradnja hidroperoksida na alkohole, aldehide, ketone i ugljikovodike (Klapec, 2017)

Termooksidacija

Pri zagrijavanju ulja na temperaturu višu od 150°C uz prisutnost kisika i vodene pare dolazi do termooksidacije. Kao što je ranije navedeno u reakcijama oksidacije kao primarni produkti nastaju primarni hidroperoksidi i njihovi razgradni produkti, dok terminacijom nastaju cikličke masne kiseline, dimeri i trimeri te polimeri masnih kiselina i triaciglicerola i dr. Sam stupanj termooksidacije ovisi o vrsti biljnih ulja i masti, temperaturi i vremenu zagrijavanja, a određuje se kromatografskim metodama i jednim brojem (Vidyasagar i sur., 1974).

Reverzija

Reverzija je proces kvarenja biljnih ulja koji rezultira pojavom neugodnog mirisa po ribi i travi uzrokovan razgradnjom linolne kiseline nakon kraćeg skladištenja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Prema raznim istraživanjima dokazano je da se neki produkti oksidacije (hidroksinonenal, malondialdehid) mogu vezati za DNA pri čemu postaju mutageni i karcinogeni za ljudski organizam. Također, utvrđeno je da produkti oksidacije uzrokuju iritaciju gastrointestinalnog trakta, hepatotoksičnost i aterogenost, a povezuje ih se i s kardiovaskularnim bolestima, Parkinsonovom te Alzheimerovom bolesti (Klapec, 2017).

2.6. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Rafinirana, nerafinirana i hladno prešana jestiva ulja podložna su oksidacijskim reakcijama, koje se mogu spriječiti primjenom nekih metoda za produljenje trajnosti i poboljšanje svojstava prirodnih ulja. Neke od tih metoda su:

- miješanje dviju ili više vrsta ulja;
- frakcioniranje ulja u dvije ili više frakcija;
- djelomična hidrogenacija NMK;
- reorganizacija masnih kiselina unutar triglicerida;
- križanje sjemena uljarica na tradicionalan način ili genetskom modifikacijom (Kopjar, 2017).

Antioksidansi

Antioksidansi su reducirajući spojevi koji usporavaju ili sprječavaju proces oksidacije ulja i masti, odnosno prehrambenih proizvoda koji sadrže ulja ili masti. Primjenom antioksidanasa produžuje se trajnost proizvoda, a smanjuje se štetno djelovanje slobodnih radikala. Osim što se antioksidansi prirodno nalaze u sirovinama oni se mogu dodati u proizvod tijekom procesiranja. Princip djelovanja antioksidansa zasniva se na donaciji vodikovog atoma slobodnim radikalima i konverziji radikala u stabilne inaktivne komponente (Klapec, 2017). Ovisno o mehanizmu oksidacije antioksidanse dijelimo na:

- primarne- zaustavljaju lančane reakcije tako što s radikalima tvore stabilne komponente;

- sekundarne- smanjuju brzinu oksidacije razgradnjom peroksida, vezanjem kisika i inaktivacijom metala;
- sinergisti- produljuju trajnost primarnih antioksidanasa.

Antioksidansi koji se dodaju u prehrambene proizvode ne smiju biti toksični i moraju djelovati pri niskim koncentracijama kako njihova prisutnost ne bi utjecala na senzorska i fizikalna svojstva proizvoda. U **Tablici 5** nalaze se neki od antioksidanasa koji se mogu naći u hrani.

Tablica 5. Tipovi antioksidanasa u hrani (Kopjar, 2017).

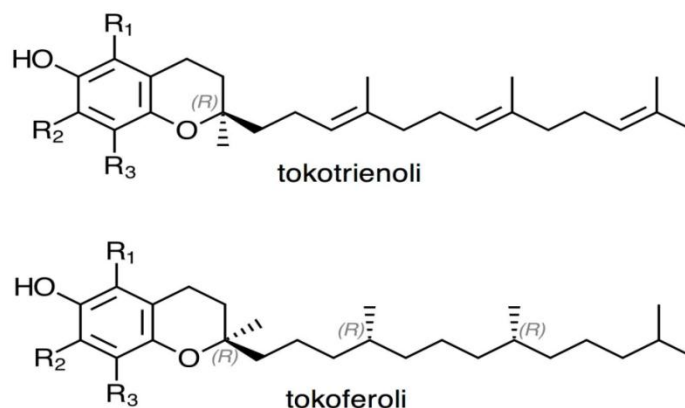
Primarni	Sekundarni	Sinergisti
fenoli	tiopropionska kiselina	sulfiti
galati	esteri tiopropionske kiseline	askorbinska kiselina
hidrokinoni		vinska kiselina
tokoferoli		limunska kiselina
flavonoidi		polifosfati
askorbati		karotenoidi
ekstrakti biljaka i začina		nitrati

Prirodni antioksidansi

Skupini prirodnih antioksidanasa pripadaju tokoferoli, karotenoidi te neki biljni ekstrakti (npr. ekstrakt ružmarina, kadulje, zelenog čaja) koji dolaze kao sastavni dio biljaka.

Tokoferoli su visokomolekularni ciklični alkoholi (**Slika 9**) i poželjni negliceridni sastojci koji se nalaze u svim uljima i mastima (0,03-0,1%). Tokoferol je najzastupljeniji u ulju pšeničnih klica pa se one koriste kao glavni prehrambeni izvor vitamina E. Sirova ulja sadrže veću koncentraciju tokoferola u odnosu na rafinirana, iz tog razloga oksidacijska stabilnost sirovih ulja je veća od rafiniranih. Također, tokoferoli su otporni na utjecaj visokih temperatura (i do 200°C) a osjetljivi su na prisutnost kisika i UV-zračenje. Osim što imaju antioksidacijsko djelovanje u ulju tokoferoli imaju pozitivan učinak na ljudsko zdravlje naročito na reprodukciju i mišićnu aktivnost (Amić, 2008). Nadalje, u kombinaciji sa vitaminom C tokoferoli sudjeluju u zaštiti krvnih žila i tkiva od oksidacije, a tokoferol-acetat se primjenjuje u vitaminiziranju namirnica. Neki od najvažnijih tokoferola su α -tokoferol, β -tokoferol, γ -tokoferol i δ -tokoferol. Najveću vitaminsku aktivnost ima α -tokoferol koji se u većoj mjeri

nalazi u orašastim plodovima a nešto manje u uljima žitarica, pamuka i soje (Trajković i sur., 1983). Prisutnost tokoferola određuje se fotometrijskim metodama i HPLC.



Slika 9 Strukturna formula tokoferola i tokotrienola (<http://www.plantagea.hr/aromaterapija/bilina-ulja-2/kemizam-biljinih-ulja-2/tokoferoli-i-tokotrienoli-2/>)

Također bitno je spomenuti i karotenoide kao poželjne negliceridne sastojke koji su vrlo rasprostranjeni u prirodi. U kombinaciji sa tokoferolima β - karoten ima antioksidacijsko djelovanje te kao prekursori vitamina A u organizmu djeluju kao provitamini. Nadalje, karotenoidi poboljšavaju imunološki sustav i štite od UV zračenja.

Sintetski antioksidansi (kemijski)

S obzirom na povećanje kapaciteta proizvodnje i potrebe za produženjem stabilnosti prehrambenih proizvoda razvili su se sintetski antioksidansi. U sintetske antioksidanse ubrajamo propil galat (PG), butil hidroksianisol (BHA), butil hidroksitoluen (BHT), tercijarni butilhidrokinon (TBHQ) i druge. Dodatak sintetskih antioksidanasa propisano je Pravilnikom o prehrambenim aditivima NN 62/2010, a njihova prisutnost određuje se plinskom kromatografijom. Iako su sintetski antioksidansi jeftiniji i dostupniji u industrijskoj proizvodnji češće se koriste kao aditivi ili nadomjesci zbog manje učinkovitosti od prirodnih (Yanishlieva-Maslarova i Heinonen, 2001).

Sinergisti

Sinergisti su tvari koje djeluju sinergički, odnosno prisutnost sinergista dopunjuje i pojačava aktivnost drugih tvari. Sinergisti dodani u ulje pozitivno utječu na povećanje antioksidacijske

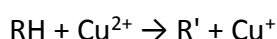
stabilnosti i produžuju trajnost antioksidanasa. Međutim, kada se sinergisti dodaju u ulje bez antioksidanasa oni nemaju antioksidativno djelovanje. Sinergisti koji se najčešće koriste su:

- organske kiseline- maleinska, fumarna, mliječna, octena, vinska, limunska i askorbinska;
- anorganske kiseline- fosforna i njeni derivati, lecitin i kefalin.

Koji će se sinergist upotrijebiti i u kojoj koncentraciji ovisi o njegovoj topljivosti u uljima i mastima. Dodani sinergisti ne smiju utjecati na promjenu organoleptičkih svojstva proizvoda. Njihovo djelovanje zasniva se na vezanju tragova metala (naročito željeza i bakra) koji kao prooksidansi potiču oksidacijske reakcije. Slobodni bakar ubrzava oksidaciju polifenolnih spojeva i uzrokuje potamljenje i mutnoću prehrambenog proizvoda (Jašić, 2009). Sinergisti daju vodikov atom antioksidansima i regeneriraju ih i produžuju njihovo djelovanje. Nadalje, sinergisti reagiraju sa slobodnim radikalima antioksidansa i sprječavaju njihovu razgradnju do peroksida.

Prooksidansi

Prooksidansi su komponente koje se nalaze u prehrambenim proizvodima i ubrzavaju procese oksidacije. Čimbenici koji utječu na ubrzanje reakcije oksidacije su temperatura, svjetlost, tragovi metala i neki pigmenti. Kako bi se spriječio utjecaj temperature i svjetlosti ulje je potrebno skladištiti na nižim temperaturama u staklenoj i tamnijoj ambalaži koja slabije propušta UV-zrake. Jestiva ulja sadrže slobodne masne kiseline koje su podložnije autooksidaciji od esterificiranih masnih kiselina, stoga djeluju kao prooksidansi u jestivim uljima. Također, mikroelementi poput metala Fe, Cu, Mn, Cr i Ni prisutni su u tragovima a imaju snažno prooksidativno djelovanje i izravno reagiraju s masnim kiselinama vezanjem elektrona prema reakciji, propagacije kataliziraju razgradnju lipidnih hidroperoksida:



Sadržaj metala prisutnih u biljnim uljima smanjuje se procesom rafinacije. Također, nepoželjan utjecaj iona metala može se reducirati primjenom sekvestranata (npr. pentanatrijev i pentakalijev trifosfat) koji vežu ione metala i čine ih neaktivnima (Klapec, 2017).

Klorofil je pigment koji se u većim količinama nalazi u maslinovom, sojinom, bundevinom i konopljinom ulju. Kao prirodno prisutan negliceridni sastojak biljnih ulja klorofil i njegovi razgradni produkti uz prisutnost svjetla djeluju kao prooksidansi dok u mraku djeluju kao antioksidansi. Iz ulja se uklanjaju procesom dekoloracije, a ukoliko je veća količina klorofila u ulju uz aktivnu zemlju primjenjuje se i aktivni ugljen.

2.7. OKSIDACIJSKA STABILNOST

Vrijeme kroz koje se mogu sačuvati biljna ulja i masti od procesa autooksidacije i senzorskih promjena nazivamo održivost ulja. Poznavanje parametara koji utječu na održivost ulja važno je radi određivanja uvjeta skladištenja i roka trajnosti ulja i masti. Metode kojima se određuje oksidacijska stabilnost (održivost) ulja temelje se na ubrzanoj oksidaciji ulja uz utjecaj temperature i zraka od kojih su najpoznatije Rancimat test, Schaal oven test i Swift test (Shahidi, 2005).

Rancimat testom se određuje oksidacijska stabilnost biljnih ulja uvjetovana promjenom temperature uz prisutnost kisika pri čemu kratkolančane hlapljive organske kiseline oksidiraju na povišenim temperaturama (100, 100, 120°C). Nastali produkti određuju se konduktometrijski pri čemu se određuje induksijski period (IP) odnosno indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka (Rade i sur., 2001).

Primjenom Schaal Oven testa prati se porast peroksidnog broja ulja tijekom najčešće 24 dana uz zagrijavanje uzorka na temperaturu od 60-63°C. Osim promjene peroksidnog broja prate se senzorska svojstva ulja te vrijeme kada će peroksidni broj doseći određenu granicu.

Swift testom ili metodom aktivnog kisika (AOM) određuje se peroksidni broj ulja u određenim vremenskim intervalima prethodno zagrijanih uzoraka na 98°C. Ukoliko je Pbr nakon osmosatnog skladištenja ispod 5 mmol O₂/kg tada takva ulja karakteriziramo kako kvalitetna ulja (Rade i sur., 2001).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj parametara hladnog prešanja sjemenki uljarice *Cameline sativa* primjenom pužne preše na iskorištenje ulja. Nadalje, bilo je potrebno odrediti osnovne parametre kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja podlanka, peroksidni broj, slobodne masne kiseline, netopljive nečistoće i udio vlage u ulju. Na proizvedenom ulju podlanka ispitat će se utjecaj dodatka antioksidanasa (α -tokoferol, mješavina tokoferola, ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina, eterično ulje primorskog vriska, propil galata) i parametara mikorvalnog zagrijavanja na promjenu oksidacijske stabilnosti ulja. Također, u sjemenkama *Cameline sativa* L. određen je udio vode i ulja prije prešanja te zaostaci ulja i vode u pogači nakon prešanja.

3.2. MATERIJALI I METODE

Materijali

Za izradu ovog diplomskog rada korištene su sjemenke *Cameline sativa* L. dobivene iz obiteljskog poljoprivrednog gospodarstva (OPG) Zvonko Vučemilović (**Slika 10**). Ispitivanje procesnih parametara hladnog prešanja provedeno je sa 2 kg uzorka sjemena.



Slika 10 Sjemenke *Cameline Sativa* L. (sjemenke podlanka)

Antioksidansi

Vitamin E (D- α -tokoferol) je prirodni antioksidans čija je učinkovitost 200% veća u odnosu na sintetske. Vitamin E je proizvod tvrtke KEMIG d.o.o (**Slika 11**), karakteristične viskozno žućkaste tekućine dobro topljive u mastima, kao snažan antioksidans dodaje se u koncentracijama od 0,5-1% u uljne mješavine i sve vrste emulzija.



Slika 11 Vitamin E, KEMIG d.o.o

Mix tokoferola (E306) je prirodna smjesa tokoferola koja sadrži minimalno 95% D-alfa (0,15%), D-beta (<5%), D-delta (20-30%) i D-gama (55-75%) tokoferola. Mješavina tokoferola dobiva se ekstrakcijom iz sojine, kukuruzne, suncokretove i pšenične klice (**Slika 12**).



Slika 12 Smjesa tokoferola, DSM Nutritional Products Ltd.

Ekstrakt zelenog čaja je prirodni ekstrakt proizveden iz listova zelenog čaja, proizveden u tvrtki Naturex, u Francuskoj (**Slika 13**). Zeleni čaj (*Camellia sinensis* L.) sadrži polifenole katehin i epilokalokatehin galat koji djeluju kao snažni antioksidansi.



Slika 13 Ekstrakt zelenog čaja, Naturex

Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance OSR 5%) je prirodni ekstrakt dobiven suprekritično ekstrakcijom iz listova ružmarina (*Rosmarinus Officinalis* L.), proizvodi ga tvrtka Naturex iz Francuske (**Slika 14**). Eterično ulje ružmarina sadrži visok udio antioksidanasa poput ružmarinske i karnozinske kiseline koje u koncentraciji od 0,05-0,4% djeluju antioksidacijski i antimikrobno na prehrambene proizvode.



Slika 14 Ekstrakt ružmarina (StabilEnhance OSR), Naturex

Propil galat (E310), sintetski antioksidans koji se često koristi u kombinaciji s TBHQ (E319), BHA (E320) i BHT (E321) zbog jačeg antioksidacijskog djelovanja (**Slika 15**). Propil galat se dobiva esterifikacijom galne kiseline iz biljnih spojeva. Osim što se koristi u prehrambenoj industriji primjenjuje se u proizvodnji kozmetike, lijekova i adhezivnih spojeva.



Slika 15 Propil galat (E310)

Eterično ulje primorskog vrisaka dobiva se iz listova biljke vrijsak (*Satureja Montana L.*) parnom destilacijom (**Slika 16**). Dobiveno eterično ulje sadrži prirodne antioksidanse poput terpena, flavonoida i dr.



Slika 16 Eterično ulje primorskog vrisaka

Udjeli prirodnih i sintetskih antioksidanasa dodanih u hladno prešano ulje *Cameline sativa* prikazani su u **Tablici 6**.

Tablica 6 Udio antioksidanasa dodanih u ulje *Cameline sativa* L. (ulje podlanka)

Antioksidansi	Udio antioksidansa (%)
Vitamin E (α - tokoferol)	0,2
Mix tokoferola	0,2
Ekstrakt zelenog čaja	0,2
Ekstrakt ružmarina (tip StabilEnhance OSR)	0,2
Eterično ulje primorskog vriska	0,2
Propil galat	0,01

Za proizvodnju hladno prešanog *Camelina sativa* ulja korištena je kontinuirana pužna preša (**Slika 17**) sa pužnicom 2 (duljina navoja 10 mm). Prilikom prešanja regulirani su procesni parametri:

- temperatura glave preše (45°C, 85°C),
- promjer otvora glave preše (5 mm, 8 mm, 11 mm) i
- frekvencija elektromotora (23 Hz, 30 Hz, 37 Hz).



Slika 17 Pužna preša tvrtke „ElektroMotor-Šimon“

Sjemenke uzorka postepeno su dodavane u lijevak pužne preše kako bi se izbjeglo začepljenje glave preše. Na prednjem dijelu glave preše nalazi se mali podesivi otvor kroz koji izlazi pogača čija veličina ovisi o promjeru otvora. Na **Slici 18** prikazane su pogače dobivene različitim promjerom otvora glave preše. Uzorci ulja prikupljeni su u graduirane menzure radi

lakšeg očitavanja volumena dobivenog sirovog ulja (**Slika 19**). Dobiveno sirovo ulje skladišteno je u zatvorenim posudama i ostavljeno na sedimentaciji tijekom sedam dana u tamnom prostoru.



Slika 18 Veličina pogače ovisno o promjeru otvora glave preše a) 11 mm, b) 8 mm, c) 5 mm



Slika 19 Hladno prešanje pužnom prešom (proizvodnja sirovog ulja i pogače)

Metode

3.2.2.1. Određivanje udjela ulja i vode u sjemenkama i pogači *Cameline sative L.*

Određivanje vode u sjemenka provodi se standardnom metodom (ISO 665:1991) sušenjem uzorka u sušioniku pri temperaturi od 103°C. Ukoliko se radi o sjemenkama većih dimenzija

(npr. soja, kikiriki) sjemenke je potrebno prethodno samljeti, dok se sjemenke lana, suncokreta i drugih mogu analizirati bez mljevenja. Uzorci *Cameline Sativa* izvagani su po 5 g u prethodno osušene i izvagane aluminijske posudice te su stavljeni u sušionik na sušenje od 2 sata (**Slika 20**). Nakon sušenja posudice su ohlađene u eksikatoru do sobne temperature i izvagane sa zatvorenim poklopcem. Zatim je uzorak ponovno stavljen na sušenje u sušionik, hlađen i izvagan, taj postupak je ponavljan do konstantne mase.



Slika 20 Sušenje uzoraka sjemenki i pogače u sušioniku

Dobivenim podacima izračunat je udio vode u sjemenkama prema formuli (1):

$$\%vode = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

m_0 – masa prazne posudice (g);

m_1 – masa posudice s uzorkom prije sušenja (g);

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g).

Udio zaostalog ulja u pogačama i sjemenkama određen je ekstrakcijom organskim otapalom metodom po Soxhlet-u. Uzorci su prije analiziranja samljeveni kako bi otapalo, u ovom slučaju n-heksan, brže prošlo kroz materijal. Tuljci sa samljevenim uzorcima (5 g) stavljeni su u Soxhletov aparat na koji se spaja hladilo i prethodno izvagana i osušena tikvica sa okruglim dnom (**Slika 21**). Zatim je u ekstraktor dodano oko 150 mL n-heksana i započelo zagrijavanje preko vodene kupelji. Ekstrakcija je trajala 6 sati nakon čega su tikvice sa uljem osušene u sušioniku na 105°C/ 1h, hlađene i vagane. Udio ulja izračunat je prema izrazu (2):

$$\%ulja = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2)$$

m_0 - masa tikvice s uljem (g);

m_1 – masa prazne tikvice (g);

m_2 – masa odvagane uzorka (g).



Slika 21 Ekstrakcija ulja aparaturom po Soxhletu

3.2.2.2. Određivanje vlage u ulju

Pri određivanju vlage u ulju određuju se i hlapljive tvari koje se koriste za utvrđivanje kvalitete jestivih ulja. Ukoliko ulje sadrži veliku količinu vlage, takva ulja podložnija su oksidaciji odnosno porastom kiselosti i narušavanju kvalitete ulja. U prethodno osušenu, ohlađenu i izvaganu staklenu posudicu izvagalo se 5 g uzorka i stavilo na sušenje u sušionik na temperaturu od 103°C. Zatim postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavljao se sve dok gubitak mase između dva vaganja nije bio manji od 0,002 g. Udio vlage izračunat je prema formuli (3):

$$\% \text{vlage i isparljivih tvari} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (3)$$

m_0 – masa prazne posudice (g);

m_1 – masa posudice i uzorka prije sušenja (g);

m_2 – masa posudice i uzorka nakon sušenja (g).

3.2.2.3. Određivanje netopljivih nečistoća u ulju

Za određivanje nečistoća u ulju primijenila se standardna metoda ISO 663. Uzorak je stavljen u lijevak sa sinteriranim dnom i tretiran organskim otapalom, n-heksanom. Uzorak je filtriran aparaturom za vakuum filtraciju (Slika 22) nakon čega je stavljen zajedno sa filterom u sušionik na sušenje pri 103°C tijekom 1 sata. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavljao se do konstantne mase.



Slika 22 Lijevak za određivanje udjela nečistoća u ulju

Udio netopivih nečistoća izračunat je prema formuli (4):

$$\% \text{ netopljive nečistoće} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

m_0 – masa uzorka(g);

m_1 – masa osušenog lijevka (g);

m_2 – masa lijevka sa nečistoćama nakon sušenja (g).

3.2.2.4. Određivanje SMK u ulju

Određivanje SMK provelo se po standardnoj ISO 660 metodi. U ovoj metodi slobodne masne kiseline (SMK) neutralizirane su otopinom natrijevog hidroksida (NaOH) i izražene kao % oleinske kiseline koji je izračunat prema formuli (5):

$$SMK = \frac{V \times c \times M}{10 \times m} \quad (5)$$

V – volumen utrošene otopine NaOH za titraciju uzorka (mL);

c – koncentracija otopine NaOH utrošenog za titraciju, $c(\text{NaOH})=0,1 \text{ mol/L}$;

M – molekularna masa oleinske kiseline ($M= 282 \text{ g/mol}$);

m – masa uzorka ulja (g).

Postotak oleinske kiseline je maseni udio oleinske kiseline u ulju ili masti.

3.2.2.5. Određivanje peroksidnog broja

Kako bi se dokazala svježina masti ili ulja potrebno je odrediti peroksidi broj (Pbr). U pripremljene uzorke ulja dodana je otopina ledene octene kiseline, kloroform i kalij jodid. Uzorci su prije titracije mućkani jednu minutu nakon čega je dodana destilirana voda i škrob. Titracija je provedena natrijevim tiosulfatom ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (**Slika 23**) a rezultat izračunat prema formuli (6):

$$Pbr = \frac{(V_1 - V_0) \times 5}{m} \quad (6)$$

V_1 – volumen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL);

V_0 – volumen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 mol/L) utrošen za slijepu probu (mL);

m – masa uzorka (g).



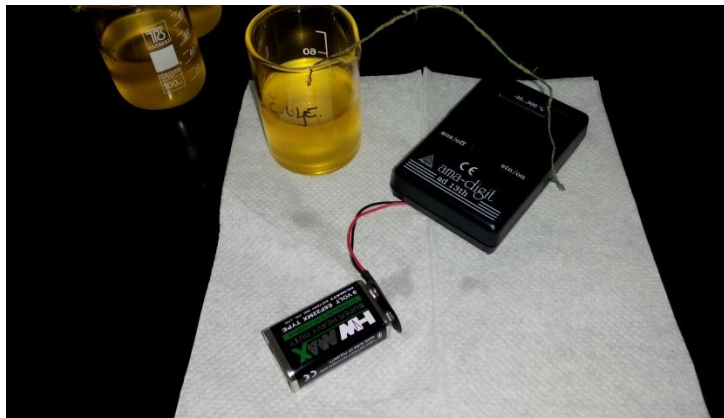
Slika 23 Promjena boje tijekom određivanja Pbr-a u ulju

3.2.2.6. Određivanje utjecaja parametara mikrovalnog zagrijavanja na stabilnost ulja

U pripremljene čaše odvagala se točna količina antioksidansa i dodalo 50 g ulja, ta smjesa zagrijavala se na temperaturi od 70°C kroz 30 min uz konstantno miješanje. Nakon zagrijavanja, smjesa se stavila na hlađenje do sobne temperature.

Tako pripremljeni uzorci stavljeni su u mikrovalnu pećnicu (SAMSUNG) kod snage 300 W kako bi se odredio utjecaj vremena zagrijavanja (5, 10, 15, 25 min) na oksidacijsku stabilnost ulja. Temperatura ulja se mjerila svakih 5 minuta u tijekom 25 minuta testa (**Slika 24**).

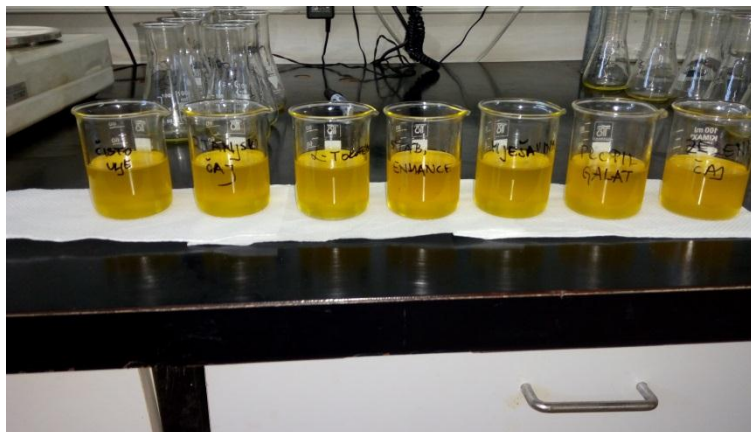
Tijekom određivanja utjecaja snage mikrovalnog uređaja na oksidacijsku stabilnost ulja uzorci su zagrijavani u mikrovalnoj pećnici na 180, 300 i 450 W kod 5 min tretiranja, a temperatura ulja se mjerila svakih 5 minuta.



Slika 23 Mjerenje temperature zagrijanog ulja AMA DIGIT-om tijekom testa

3.2.2.7. Određivanje utjecaja antioksidanasa na stabilizaciju ulja

Prema Pravilniku o dodatku aditiva (NN 62/2010), aditivi koji se dodaju u hranu ne smiju utjecati na prirodni okus i miris prehrambenog proizvoda (Slika 25).



Slika 25 Uzorci ulja sa antioksidansima za određivanje senzorskih svojstva

4. REZULTATI

4.1. REZULTATI ISPITIVANJA UTJECAJA PARAMETARA HLADNOG PREŠANJA NA ISKORIŠTENJE ULJA *CAMELINA SATIVA*

Tablica 7. Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače kod prešanja sjemenke podlanka (*Camelina sativa* L.) na iskorištenje sirovog ulja i hladno prešanog ulja. Udio ulja u sjemenkama je 39,25%, a udio vode 8,01%.

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (7 dana sedimentacija i vakum filtracija) (mL)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 11 mm F = 23 Hz T = 65 °C	2	550	36	470	1523,15	20,90	9,41	46,75
N = 8 mm F = 23 Hz T = 65 °C	2	580	35	500	1505,70	20,69	9,53	47,28
N = 5 mm F = 23 Hz T = 65 °C	2	650	40	580	1443,80	17,24	9,58	56,08

N- veličina otvora glave preše, definira promjer pogače (mm)

T- temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C)

F- frekventni regulator, regulira brzinu pužnice preše (Hz)

Tablica 8 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) kod prešanja sjemenke podlanka (*Camelina sativa L.*) na iskorištenje sirovog i hladno prešanog ulja.

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (7 dana sedimentacija i vakum filtracija) (mL)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 8 mm F = 23 Hz T = 65 °C	2	580	35	500	1505,70	20,69	9,53	47,28
N = 8 mm F = 30 Hz T = 65 °C	2	500	35	460	1551,95	24,86	9,57	36,66
N = 8 mm F = 37 Hz T = 65 °C	2	475	33	440	1603,00	26,44	9,25	32,64

N- veličina otvora glave preše, definira promjer pogače (mm)

T- temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C)

F- frekventni regulator, regulira brzinu pužnice preše (Hz)

Tablica 9. Utjecaj temperature grijača glave preše kod izlaza pogače kod prešanja sjemenke podlanka (*Camelina sativa* L.) na iskorištenje sirovog ulja i hladno prešanog ulja.

Uzorak	Masa polazne sirovine (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (7 dana sedimentacija i vakum filtracija) (mL)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
N = 8 mm F = 23 Hz T = 45 °C	2	520	33	440	1523,26	21,40	9,53	45,48
N = 8 mm F = 23 Hz T = 85 °C	2	630	41	540	1482,83	20,25	9,46	48,41

N- veličina otvora glave preše, definira promjer pogače (mm)

T- temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C)

F- frekventni regulator, regulira brzinu pužnice preše (Hz)

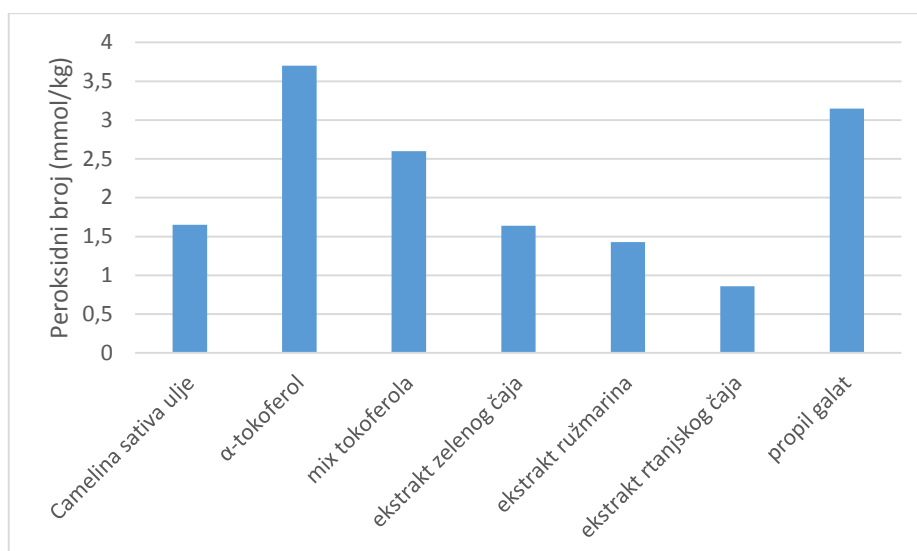
Tablica 10. Osnovni parametri kvalitete hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) dobivenog miješanjem proizvedenog ulja kod ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja.

Parametar kvalitete	
Peroksidni broj (Pbr), mmol O ₂ /kg	0,0
Slobodne masne kiseline (SMK), %	0,28
Voda, %	0,0086
Netopljive nečistoće, %	0,58

4.2. REZULTATI ISPITIVANJA UTJECAJA DODATKA ANTIOKSIDANASA I MIKROVALNOG ZAGRIJAVANJA NA STABILIZACIJU ULJA

Tablica 11 Utjecaj vremena mikrovalnog zagrijavanja, kod snage uređaja 300 W, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.), sa i bez dodanog antioksidansa.

Uzorci	Koncentracija antioksidansa (%)		Vrijeme mikrovalnog zagrijavanja (min)					
			0	5	10	15	20	25
Ulje podlanka	T (°C)		25	66	104	118	124	125
	-	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0	0,42	0,46	1,65
Alfa - tokoferol	T (°C)		25	71	98	118	124	129
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0,47	0,46	1,44	3,00	3,70
Mješavina tokoferola	T (°C)		25	66	102	116	127	127
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0	0,50	1,40	2,60
Ekstrakt zelenog čaja	T (°C)		25	75	108	118	126	126
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0	0	0,79	1,64
Ekstrakt ružmarina (StabilEnhance)	T (°C)		25	76	102	120	123	128
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0,49	0,48	0,55	1,02	1,43
Eterično ulje primorskog vriska (rtanjskog čaja)	T (°C)		25	69	106	122	123	124
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0	0	0,50	0,86
Propil galat (PG)	T (°C)		25	77	107	116	122	125
	0,01%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0	1,50	2,33	3,15



Slika 26 Utjecaj dodatka prirodnih i sintetskih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog *Camelina sativa* ulja nakon 25 minuta mikrovalnog zagrijavanja kod snage uređaja 300 W.

Tablica 12. Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja, kod 5 min tretiranja, na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.), sa i bez dodanog antioksidansa.

Uzorci	Koncentracija antioksidansa (%)		Snaga mikrovalnog zagrijavanja (W)		
			180	300	450
Ulje podlanka	T (°C)		59	66	106
	-	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0
Alfa - tokoferol	T (°C)		57	71	107
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0,47	0,54
Mješavina tokoferola	T (°C)		52	66	110
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0
Ekstrakt zelenog čaja	T (°C)		56	75	105
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0,20
Ekstrakt ružmarina (StabilEnhance)	T (°C)		53	76	101
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0,49	0,48
Eterično ulje primorskog vriska (rtanjskog čaja)	T (°C)		53	69	110
	0,2%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0
Propil galat (PG)	T (°C)		57	77	106
	0,01%	Pbr (mmol O ₂ /kg)	0	0	0

5. RASPRAVA

Na samom početku eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada određen je udio ulja i udio vlage u sjemenkama *Cameline sativa*. Oba parametra izražena su srednjom vrijednosti dviju paralela te iz toga proizlazi da je udio ulja u neprerađenim sjemenkama 39,25% i udio vlage 8,01%. Rezultati utjecaja ispitivanja procesnih parametara prešanja sjemenki podlanka (*Camelina sativa* L.) na iskorištenje sirovog ulja i filtriranog hladni prešanog ulja prikazani su u **Tablicama 7-9**.

U **Tablici 7**, vidljiv je utjecaj veličine otvora nastavka za izlaz pogače (nusprodukt prešanja) na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja. Korištenjem nastavka za izlaz pogače promjera $N = 11$ mm, kod konstantnih uvjeta prešanja: temperatura glave preše $T = 65^{\circ}\text{C}$ i frekvencije elektromotora $F = 23$ Hz, proizvedeno je 550 mL sirovog ulja podlanka temperature 36°C . Nakon 7 dana sedimentacije (taloženja) sirovog ulja i vakuum filtracije dobiveno je 470 mL finalnog proizvoda hladno prešanog ulja podlanka. Analitički je utvrđen udio zaostalog ulja u pogači 20,90%. Promjenom nastavka za izlaz pogače manjeg promjera (8 mm) prešanjem je dobiveno više sirovog ulja (580 mL), a sedimentacijom i filtracijom i više finalnog ulja (500 mL) te manji udio zaostalog ulja u pogači (20,69%) u odnosu na nastavak 11 mm. Upotrebom još manjeg promjera ($N = 5$ mm) proizvedeno je još više sirovog ulja (650 mL) i hladno prešanog ulja (580 mL) te najniži udio ulja u pogači (17,24%). Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se primjenom nastavka manjeg promjera (5 mm) proizvela veća količina i sirovog i hladno prešanog ulja podlanka u odnosu na primjenu nastavka 11 i 8 mm. Razlog tome je taj što se korištenjem nastavka manjeg promjera tijekom prešanja stvara veći tlak u sustavu pužne preše što rezultira i većim iskorištenjem ulja.

Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) tijekom hladnog prešanja sjemenke podlanka na iskorištenje ulja vidljiv je u **Tablici 8**. Ispitane su frekvencije elektromotora $F = 23$ Hz, 30 Hz i 37 Hz uz konstantne parametre prešanja: $T = 65^{\circ}\text{C}$ i $N = 8$ mm. Iz ovih rezultata istraživanja zapaža se da porastom frekvencije elektromotora sa 23 na 30 Hz i 37 Hz dolazi do postepenog smanjenja količine proizvedenog kako sirovog tako i hladno prešanog ulja podlanka uz sve veći zaostatak ulja u pogači. Tako je primjenom najveće ispitivane brzine pužnice $F = 37$ Hz dobiveno najmanje sirovog ulja (475 mL) i finalnog ulja (440 mL) te veći udio zaostalog ulja u pogači (26,44%).

U **Tablici 9**, prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja temperature grijača glave preše (45 i 85°C) na iskorištenje ulja podlanka. Prešanjem sjemenke podlanka kod temperature glave

preše $T=45^{\circ}\text{C}$, uz parametre $N=8\text{ mm}$ i $F=23\text{ Hz}$, dobiveno je 520 mL sirovog ulja, a nakon sedimentacije i filtracije 440 mL hladno prešanog finalnog ulja. Analitički je utvrđen udio zaostalog ulja u pogači od 21,40%. Zagrijavanjem glave preše kod izlaska pogače sa 45°C na 85°C došlo je do znatnog porasta volumena proizvedeno sirovog ulja (630 mL) temperature 41°C , a nakon sedimentacije i filtracije dobiveno je i više finalnog ulja (540 mL) te manji udio zaostalog ulja u pogači (20,25%).

Svježe proizvedeno hladno prešano ulje podlanka podvrgnuto je određivanju osnovnih parametara kvalitete (peroksidni broj, SMK, udio vode i NN) kako bi se utvrdila sukladnost s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima NN 41/12 (**Tablica 10**). Dobiveni rezultati navedenih parametara pokazuju da je ovo ulje dobre kvalitete, parametri Pbr, SMK i udio vode su u skladu sa Pravilnikom, a netopive nečistoće su malo povećane u odnosu na maksimalnu dozvoljenu vrijednost prema Pravilniku. Zbog toga je potrebno sirovo ulje držati dulje vrijeme tijekom sedimentacije (prirodno taloženje) kako bi se uspješnije uklonile krute čestice iz uljarice.

Rezultati istraživanja utjecaja dodatka antioksidanasa i mikrovalnog zagrijavanja na stabilizaciju ulja prikazani su u **Tablicama 11 i 12**, te na **Slici 26**. U **Tablici 11** vidljiv je utjecaj vremena mikrovalnog zagrijavanja kod snage 300 W, na oksidacijsku stabilnost ulja podlanka sa i bez dodanog antioksidanasa. Mikrovalnim zagrijavanjem ulja bez dodanog antioksidansa tijekom 5, 10, 15, 20, 25 min došlo je do postepenog porasta temperature ulja, a time i porasta peroksidnog broja (Pbr) kao pokazatelja stupnja oksidacijskog kvarenja ulja. Nakon 25 min zagrijavanja u ulju je određen Pbr 1,65 mmol O_2/kg . Dodatkom prirodnih antioksidanasa α -tokoferol i mješavina tokoferola u udjelu 0,2% u ulje podlanka nakon 25 min mikrovalnog zagrijavanja dobivena je veća vrijednost Pbr-a od kontrolnog ulja što znači da nisu djelovali u funkciji zaštite ulja od oksidacije. Također, dodatkom ekstrakta zelenog čaja (0,2%) nema utjecaja u zaštiti ulja od oksidacijskog kvarenja, Pbr je podjednako nakon 25 min tretiranja kao i kontrolni uzorak. Dobra zaštita ulja od oksidacije postignuta je dodatkom ekstrakta ružmarina (0,2%) gdje je Pbr 1,43 mmol O_2/kg nakon 25 min tretiranja. Značajna zaštita ulja podlanka ostvarena je korištenjem eteričnog ulja primorskog vriska (rtanjski čaj) udjela 0,2% pri čemu je ostvaren nizak Pbr nakon 25 min mikrovalnog zagrijavanja.

Propil galat (0,01%) dodan kao sintetski antioksidans nije postigao zaštitu od oksidacijskog kvarenja već je značajno ubrzao proces oksidacije.

U **Tablici 12.** prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja snage mikrovalnog zagrijavanja tijekom 5 min tretiranja, te dodatak antioksidansa na promjenu oksidacijske stabilnosti ulja podlanka. Porastom snage mikrovalnog zagrijavanja sa 180 na 300 i 450 W ulja podlanka nije došlo do promjene Pbr tijekom 5 min tretiranja. To nam govori da je prekratko vrijeme zagrijavanja da bi došlo do vidljive promjene Pbr kao pokazatelja stupnja oksidacije ulja. Korišteno ulje podlanka u ovom istraživanju bilo je odlične kvalitete, Pbr je imao vrijednost 0 mmol O₂/kg, dakle nije ni započelo oksidacijsko kvarenje.

Dodatkom ispitivanih antioksidansa vidljivo je da je α - tokoferol, ekstrakt zelenog čaja i ružmarina u ovom ispitivanju ubrzao oksidacijsko kvarenje ulja, Pbr je veći u odnosu na kontrolni uzorak.

Također, bitno je napomenuti da dodatak antioksidansa nije značajno utjecao na promjenu boje hladno prešanog ulja, osim u uzorku u kojem je dodan ekstrakt zelenog čaja koji je rezultirao blagim zamućenjem ulja.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata istraživanja utjecaja parametara hladno prešanja na iskoristivost ulja te dodatak antioksidansa i mikrovalnog zagrijavanja na stabilizaciju ulja mogu se izvesti slijedeći zaključci:

1. Korištenjem nastavka za izlaz pogače promjera 5 mm proizvedena je veća količina sirovog ulja i hladno prešanog ulja podlanka u odnosu na nastavak 8 i 11 mm.
2. Frekvencija elektromotora (brzina pužnice) tijekom prešanja sjemenke podlanka utječe na iskorištenje ulja. Primjenom frekvencije elektromotora 23 Hz proizvedena je veća količina hladno prešanog ulja podlanka u odnosu na 30 i 37 Hz.
3. Porastom temperature grijača glave preše sa 45°C na 85°C povećava se iskorištenje ulja tijekom prešanja sjemenke podlanka uz manji udio zaostalog ulja.
4. Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja podlanka su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima, osim netopivih nečistoća gdje je nešto veći udio u odnosu na Pravilnik stoga je potrebno produžiti vrijeme sedimentacije.
5. Vrijeme mikrovalnog zagrijavanja kod snage 300W i dodatka antioksidanasa utječu na promjenu oksidacijske stabilnosti ulja podlanka.
6. Veća efikasnost zaštite ulja od oksidacije postignuta je dodatkom eteričnog ulja primorskog vriska u odnosu na ekstrakt ružmarina i zelenog čaja.
7. Korištenje α -tokofeola, mješavine tokoferola i propil galata nije se pokazalo uspješno kod stabilizacije ulja podlanka došlo je do ubrzanog kvarenja ulja tijekom mikrovalnog zagrijavanja.
8. Primjena snage mikrovalnog zagrijavanja kao i dodatak antioksidansa utječe na promjenu stabilnosti ulja podlanka.
9. Hladno prešano ulje podlanka je odlične kvalitete, Pbr je imao vrijednost 0 mmol O₂/kg tako da se tijekom mikrovalnog zagrijavanja u trajanju od 5 min nije zapazila značajna promjena oksidacije ulja. Ta promjena bi bila vidljiva produženjem vremena zagrijavanja kod navedenih snaga uređaja.

7. LITERATURA

- Amić D: Organska kemija za studente agronomske struke. Školska knjiga. Zagreb, 2008.
- Abramović H, Abram V: Physico-chemical properties, composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil. Food Technology and Biotechnology, 2005.
- Budin JT, Breene WM, Putman DH: Some compositional properties of camelina (*Camelina sativa* L Crantz) seeds and oils, J. Am. Oil Chem. Soc. 72: 309-315. 1995.
- Čorbo S: Tehnologija ulja i masti. Univerziteti Sarajeva, 2008.
- Dimić E: Hladno ceđena ulja. Tehnološki fakultet. Novi Sad, 2005.
- Dimić E, Turkulov J: Kontrola kvalitete u tehnologiji jestivih ulja. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2000.
- Eidhin DN, Burke J, Lynch, B, O'Brine D: Effects of dietary supplementation with camelina oil on porcine blood lipids, J. Food Sci. 68: 671-679. 2003.
- Frankel EN: Lipid Oxidation. The Oily Press, Dundee, 1998.
- Jašić M: Tehnologija hrane: Konzervansi. Tehnološki fakultet Tuzla, 2009.
- Jukić M: Skladištenje žitarica i proizvodnja brašna. Prehrambeno-tehnološki fakultet. Osijek, 2017.
- Kagale S, Koh C, Nixon J, Bollina V: The emerging biofuel crop *Camelina sativa* retains a highly undifferentiated hexaploid genome structure. *Nature Communications*, 2014.
- Kopjar M: Kemija hrane. Prehrambeno-tehnološki fakultet. Osijek, 2017.
- Klapec T: Opasnosti vezane uz hranu. Prehrambeno-tehnološki fakultet. Osijek, 2017.
- Leducq JB, Charron G, Samani P, Kube AK, Sylvester K, James B, Almeida P, Sampaio JP, Hittinger CT, Bell G, Landry CR: Local climatic adaptation in a widespread microorganism. *Proceedings of the Royal Society of London B* 281: 20132472 2014.
- Lelas V: Procesi pripreme hrane. Tehnička knjiga, Zagreb, 2008.
- Mandić ML.: Znanost o prehrani. Prehrambeno-tehnološki fakultet. Osijek, 2007.
- Marcone M: Analytical Techniques in Food Biochemistry. In Food Biochemistry and Food Processing. Blackwell Publishing, USA, 2006.
- Masclaf A, Atlas des plantes de France. Paris, 1891
- Martin-Polvillo M, Marquez – Ruiz G, Dobarganes MC: Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long – term storage at room temperature. *Journal of the American Oil Chemists Society* 81, 2004.
- Meara ML: (1980), Problems of fats in food industry. In- Fats and oils: chemistry and technology. London, str. 193-213, 1980.

- Min DB, Smouse TH: Flavour Chemistry Of Food and Oils. Journal of the American Oil Chemist's Society, 1985.
- O'Brien RD: Fats and oils: Formulating and Processing for Application, CRC Press, Washington, 2004.
- Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: Tehnologija ulja i masti. Tehnološki fakultet. Novi Sad, 1980.
- Peiretti P.G, Meineri G; Fatty acids, chemical composition and organic matter digestibility of seeds and vegetative parts of false flax (*Camelina Sativa* L.) after different lengths of growth; Animal feed science and technology. *Elsevier*, 2007.
- Prce N: Ujtecaj prešanja i prirodnih antioksidanasa na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost *Camelina sativa* ulja. *Diplomski rad*. Mostar, 2014.
- Rac M: Ulja i masti. Poslovno udruženje proizvođača biljnih ulja. Beograd, 1964.
- Rade D, Morkovčak Z, Štrucelj D: *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*. Durieux, Zagreb, 2001.
- Shahidi, F., Zhong, Y. Antioxidants: Regulatory status. In F. Shahidi: Bailey's Industrial Oil and Fats Products. Newfoundland, Canada, 2005.
- Simopoulos: The importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases. Epub, 2008.
- Swern D: Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyu. Znanje, Zagreb 1972.
- Teh SS, Birch J: Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. Journal of Food Composition and Analysis, 30: 26-31, 2013.
- Trajković J, Baras J, Mirić M, Šiler S: Analiza životnih namirnica. Tehnološko- metalurški fakultet. Beograd, 1983.
- Vidyasagar K, Arya SS, Premevali KS, Parihar DB, Nath H: Journal Of Science and Technology 11, 73, 1974.
- Vollmann J, Moritz Thomas, Kargl Christine, Baumgartner S, Wagentristl; Agronomic evaluation of *Camelina Sativa* genotypes selected for seed quality characteristics, Industrial crops and products, Elsevier, str 270-227, 2007
- Volmut K: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom propil galata i ekstrakta ružmarina. Završni specijalistički rad. Osijek, 2010.
- Yanishlieva NV, Marinova EM: Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. European Journal of Lipid Science and Technology 103, 2001.
- Zubr J: Oil-seed crop: *Camelina sativa*. Industrial Crops and Products, 6: 113-119, 1997.

Zubr J, Matthäus B: Effects of growth conditions on fatty acids and tocopherols in *Camelina sativa* oil, Ind. Crops Prod. 15: 155-162. 2002.

Web 1: <http://pictures.doccheck.com/com/photo/26166-formation-of-a-triacylglycerol>
[1.10.2017.]

Web 2: <https://attra.ncat.org/attra-pub/viewhtml.php?id=102> [15.10.2017.]